PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : D01F 2/00, D01D 4/02 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/41284**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. November 1997 (06.11.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01986

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1997 (19.04.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 17 079.6 29. April 1996 (29.04.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: FRISCHMANN, Günter [DE/DE]; Friedenstrasse 41, D-64404 Bickenbach (DE).

(74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

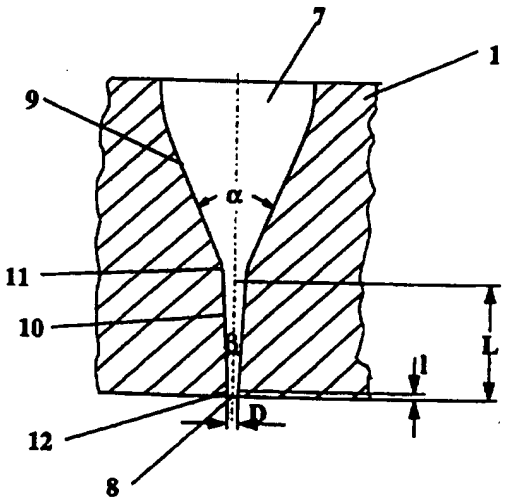
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A CELLULOSE MOULD BODY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CELLULOSISCHER FORMKÖRPER

(57) Abstract

This invention concerns a process for producing a cellulose mould body in which a solution containing cellulose and a tertiary amine-N-oxide is extruded through a die (1) consisting of at least one die channel (7) with an inlet area, an outlet area and a die channel port (8). The extrudate is then led through an air gap, drawn in it, and finally coagulated in a regenerating bath (3). The die channel (7) (of which there is at least one) has a first conical area (9) facing the inlet area with a diameter which diminishes in the direction of the die channel port (8). The die channel (7) (of which there is at least one) has at least a second conical area (10) facing the outlet area with a diameter which diminishes in the direction of the die channel port (8). The first conical area (9) is connected to the second conical area (10) by a rounded area (11), and it has a larger aperture angle than the second conical area (10). The second conical area (10) has a length-to-diameter (L/D) relationship of the diameter D of the die channel port (8) between 1 and 15.



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, bei dem eine Cellulose und tertiäres Amin-N-oxid enthaltende Lösung durch eine Düse (1), enthaltend mindestens einen Düsenkanal (7), mit einem Einströmbereich, einem Ausströmbereich und einem Düsenkanalaustritt (8), extrudiert, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad (3) koaguliert wird, wobei der mindestens eine Düsenkanal (7) einen dem Einströmbereich zugewandten ersten kegelförmigen Bereich (9) mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) abnehmendem Durchmesser aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Düsenkanal einen zweiten, dem Ausströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich (10) mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) abnehmendem Durchmesser aufweist, daß der erste kegelförmige Bereich (9) durch einen abgerundeten Bereich (11) mit dem zweiten kegelförmigen Bereich (10) verbunden ist, daß der erste kegelförmige Bereich (9) einen größeren Öffnungswinkel als der zweite kegelförmige Bereich (10) besitzt und daß der zweite kegelförmige Bereich (10) ein auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) bezogenes Längen-zu-Durchmesser (L/D)-Verhältnis zwischen 1 und 15 aufweist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, bei dem eine Cellulose und tertiäre Amin-N-oxide enthaltende Lösung durch eine Düse, enthaltend mindestens einen Düsenkanal mit einem Einströmbereich, einem Ausströmbereich und einem Düsenkanalaustritt, extrudiert, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad koaguliert wird, wobei der mindestens eine Düsenkanal einen dem Einströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt abnehmendem Durchmesser aufweist.

Lösungen von Cellulose als einem hochpolymeren Material in tertiären Amin-N-oxiden weisen neben viskosen Eigenschaften auch elastische Eigenschaften auf. Das Fließververhalten solcher Lösungen wird von der Gesamtheit dieser Eigenschaften, den sogenannten viskoelastischen Eigenschaften beeinflußt. Dies hat zur Folge, daß es z.B. bei der Strömung derartiger Lösungen durch Düsen nach Austritt der Lösung aus den Düsen zu einer Strahl-

aufweitung kommt, d.h. der Durchmesser des den Düsenkanal verlassenden Lösungsstrahls ist größer als der Austrittsdurchmesser des Düsenkanals. Das Ausmaß der Strahlaufweitung wird z.B. durch den Durchsatz durch die Düse oder die Form des Düsenkanals beeinflußt.

Bei der Herstellung von z.B. Fäden durch Extrusion der genannten Celluloselösungen durch Düsen muß zur Erzielung eines gewünschten geringen Durchmessers des fertigen Fadens der Faden verstreckt werden, um von dem maximalen Fadendurchmesser im Bereich der Strahlaufweitung zu dem endgültigen Fadendurchmesser zu gelangen. Derartige Verstreckungen führen zu einer Orientierung der Cellulosemoleküle im Faden. Eine zu hohe Orientierung wirkt sich jedoch nachteilig im Sinne einer zu geringen Dehnung der fertigen Fäden aus. Geringe Dehnungen sind in den meisten Fällen aber unerwünscht.

Desweiteren kann es bei der Strömung der genannten Celluloselösungen durch Düsen bei größeren Durchsätzen durch die Düse zu Strömungsinstabilitäten kommen, die zu einen unregelmäßigen Erscheinungsbild z.B. von ersponnenen Cellulosefäden, zur Beeinträchtigung der Eigenschaften dieser Fäden und zu Störungen des Spinnablaufs führen. Derartige Strömungsinstabilitäten lassen sich leicht durch Beobachtung des die Düse verlassenden Flüssigkeitsstrahls feststellen und äußern sich im Auftreten von Unregelmäßigkeiten in der Strahloberfläche in Form von "Sägezähnen" ("shark skin"). Beispiele hierfür sind z.B. dem Buch von D.V. Boger, K. Walters, "Rheological Phenomena in Focus", S. 27, Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokio, 1993, zu entnehmen.

Das Einsetzen und die Ausprägung dieser Strömungsinstabilitäten werden z.B. durch die Ausgestaltung des Düsenkanaleinlaufs und durch den Durchsatz durch den Düsenkanal beeinflußt und hängen. bei zylinderförmigen Düsenkanälen von Durchmesser und vom Län-

gen-zu-Durchmesserverhältnis des Düsenkanals ab. (J.P. Tordella, Rheol. Acta (1), Nr. 2-3 (1958), S. 216-221). So kann eine Vergrößerung des Düsenkanaldurchmessers bei gleichem Durchsatz zu befriedigendem Erscheinungsbild und ruhigem Spinnverlauf führen. Jedoch ist dann zur Herstellung z.B. von Fäden mit feinem Titer eine starke Verstreckung der Fäden erforderlich, um den Fadendurchmesser von dem im Bereich der Düse vorliegenden Durchmesser auf den gewünschten Enddurchmesser zu reduzieren. Dies wirkt sich aber - wie ausgeführt - in der Regel nachteilig auf die Eigenschaften der fertigen Fäden aus.

Aus der EP-A-494 852 ist ein Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper, insbesondere cellulosischer Fäden bekannt, bei dem eine cellulosische Amin-N-oxidlösung durch eine Düse gepreßt, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad koaguliert wird. Bei den gemäß dieser Schrift eingesetzten Düsen handelt es sich um Langkanaldüsen, die in einer bevorzugten Ausführungsform eine Kanallänge von etwa 1500 µm und einen minimalen Durchmesser von höchstens 70 µm aufweisen. Die Kanalkontur dieser Düsen ist so ausgeführt, daß auf der Austrittsseite ein zylinderförmiger Bereich mit einer Länge von mindestens 1/4, vorzugsweise 1/3 der Gesamtlänge des Düsenkanals vorliegt, der sich zur Eintrittsseite hin kegelförmig erweitert.

Düsen mit einem derartig langen zylinderförmigen Bereich auf der Austrittsseite, verbunden mit den in der EP-A-494 852 angegebenen geringen Durchmessern, bergen den Nachteil in sich, daß bereits bei relativ niedrigen Durchsätzen der cellulosischen Lösungen durch die Düse Strömungsinstabilitäten auftreten. Dadurch können bei Verwendung dieser Düsen - auch unter Berücksichtigung der durch die Ausführung und Länge des Düsenkanals bedingten hohen Druckaufbau - hohe Prozeßgeschwindigkeiten

nicht realisiert werden. Darüberhinaus ist auch eine sichere und genaue Fertigung solcher Düsen schwierig.

In der DE-A-44 09 609 wird ein Verfahren zum Erspinnen von Cellulosefasern und -filamentgarnen aus Lösungen von Cellulose in wasserhaltigen Amin-N-oxiden nach einem Trocken-Naßextrusionsverfahren durch Extrusion der Lösungen durch Düsenkanäle offenbart, bei dem die Lösung nach Verlassen der Düsenkanäle z.B. durch einen Luftspalt geführt, dort verstreckt und anschließend in einem Fällbad koaguliert wird. Die Düsenkanäle mit einer Gesamtlänge zwischen 200 µm bis 800 µm besitzen auf der Eintrittsseite einen ersten zylindrischen Bereich, der in Richtung der Austrittsseite in einen zweiten zylindrischen Bereich mit kleinerem Durchmesser, der zwischen 40 µm und 100 µm liegt, und einer Länge zwischen 40 µm und 180 µm übergeht. Zwischen dem ersten und dem zweiten zylindrischen Bereich befindet sich ein kegelförmiger Übergangsbereich.

Die so aufgebauten Kurzkanaldüsen gemäß der DE-A-44 09 609 weisen gegenüber den Langkanaldüsen der EP-A-494 852 einen geringeren Druckaufbau auf und können wegen der geringen Länge des Austrittskanals mit geringem Durchmesser einfacher gefertigt werden. Jedoch haben auch die Düsen gemäß der DE-A-44 09 609 den Nachteil, daß durch die Ausgestaltung des Düsenkanals relativ früh Strömungsinstabilitäten auftreten und somit hohe Prozeßgeschwindigkeiten ebenfalls nicht realisiert werden können.

In der DE-A-39 23 139 wird ein Verfahren zum Gelspinnen von ultrahochmolekularem Polyethylen beschrieben, bei dem Düsen mit Düsenkanälen eingesetzt werden, deren Querschnitt trompetenförmig, trichterförmig oder pseudo-hyperbolisch zur Austrittsseite kleiner wird. Die Kanäle dieser Düsen können auch einen trichterförmigen Öffnungsteil aufweisen, der kegelförmig sein kann, der dann entweder abrupt oder nach einem Übergang in einen kegelförmigen Verlauf übergeht, bei dem der Kegel einen

spitzeren Öffnungswinkel aufweist als der Kegel des Einlaßteils.

Die bei Gelspinnprozessen eingesetzten Spinnlösungen unterscheiden sich jedoch in rheologischer Hinsicht deutlich von den cellulosischen Lösungen der vorliegenden Erfindung. Die gemäß DE-A-39 23 139 eingesetzten Polyethylenlösungen weisen Konzentrationen bis maximal 6 Gew.% auf und sind damit niedrig konzentriert. Dies ist für einen Gelspinnprozeß wie in der DE-A-39 23 139 beschrieben, typischerweise erforderlich, damit die Polymermoleküle dispers gelöst sind und hierdurch im Spinnprozeß eine ausgeprägte Orientierung und Streckung der Moleküle erreicht werden kann. Demgegenüber liegen die Konzentrationen der Celluloselösungen gemäß der vorliegenden Erfindung im Bereich von mindestens 10 Gew.%. Unterschiedliches rheologisches Verhalten zieht jedoch auch unterschiedliche Anforderungen an die Ausführung der Düsen nach sich, durch die die jeweiligen Spinnlösungen extrudiert werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers zur Verfügung zu stellen, bei dem eine Cellulose und tertiäre Amin-N-oxide enthaltende Lösung durch speziell ausgeformte Düsenkanäle extrudiert wird, die die Realisierung hoher Prozeßgeschwindigkeiten erlaubt, wobei die gewünschten Eigenschaften des Formkörpers erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Verfahren dadurch gelöst, daß der mindestens eine Düsenkanal einen zweiten, dem Ausströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt abnehmendem Durchmesser aufweist, daß der erste kegelförmige Bereich durch einen abgerundeten Bereich mit dem zweiten kegelförmigen Bereich verbunden ist, daß der erste kegelförmige Bereich einen größeren Öffnungswinkel als der zweite kegelförmige Bereich besitzt und

daß der zweite kegelförmige Bereich ein auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts bezogenes Längen-zu-Durchmesser(L/D)-Verhältnis zwischen 1 und 15 aufweist.
Unter "abgerundet" im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Ausgestaltung des Übergangs vom ersten zum zweiten kegelförmigen Bereich verstanden, der keine Kanten, Knicke oder sonstige Unstetigkeiten aufweist, d.h. also, daß der Übergang zwischen den kegelförmigen Bereichen in Form einer stetigen Kurve erfolgt. In der Regel wird also der obengenannte Übergangsbereich tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche einmünden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß es zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe entscheidend darauf ankommt, daß der Übergang vom ersten in den zweiten kegelförmigen Bereich des Düsenkanals abgerundet ausgeführt und das L/D-Verhältnis des zweiten kegelförmigen Bereichs in den gemäß Anspruch 1 geforderten Grenzen eingestellt wird. Bei Einhaltung dieser Bedingungen wurde gefunden, daß bei der Extrusion besagter Celluloselösungen durch die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten zu höheren Durchsätzen der Lösungen durch die Düse verschoben wird und somit höhere Prozeßgeschwindigkeiten realisiert werden können, ohne daß die Eigenschaften der so hergestellten cellulosischen Formkörper beeinträchtigt werden oder der Verfahrensablauf gestört wird. Gleichzeitig ist die Herstellung solcher Düsen auf einfache Weise möglich.

Wie ausgeführt, ist bei einer zylinderförmigen Ausgestaltung des Düsenkanals mit einem relativ frühzeitigen Einsetzen von Strömungsinstabilitäten zu rechnen. Auf der anderen Seite hat es sich gezeigt, daß es bei kegelförmiger Ausführung des Austrittsbereiches mit zunehmendem Öffnungswinkel des Kegels zu einer Vergrößerung der Strahlaufweitung des die Düse verlassenden Lösungsstrahls kommt. Um die Strahlaufweitung gering zu

halten und gleichzeitig ein frühzeitiges Einsetzen von Strömungsinstabilitäten zu vermeiden, weist daher der zweite kegelförmige Bereich der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen vorteilhafterweise einen Öffnungswinkel β zwischen 3° und 20°, besonders vorteilhaft einen Öffnungswinkel β zwischen 6° und 12° auf. Hervorragende Erfahrungen werden mit Düsen gemacht, deren zweiter kegelförmiger Bereich einen Öffnungswinkel β von 8° oder 10° besitzt. Hierbei ist unter dem Öffnungswinkel der kegelförmigen Bereiche das Doppelte des Winkels zwischen der Düsenkanalachse und der Kegelwandung zu verstehen.

Zur Herstellung der gewünschten cellulosischen Formkörper hat sich bestens bewährt, Düsen mit einem Durchmesser D des Düsenkanalaustritts im Bereich zwischen 20 µm und 300 µm einzusetzen. Bevorzugt sind jedoch Düsen, deren Düsenkanal-Austrittsdurchmesser D zwischen 50 µm und 220 µm liegen, besonders bevorzugt solche Düsen mit einem Düsenkanal-Austrittsdurchmesser D zwischen 70 µm und 150 µm. Ausgezeichnete Ergebnisse liefern Düsen mit einem Austrittsdurchmesser D von 100 µm sowie solche mit 130 µm. Dabei hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts bezogene Längen-zu-Durchmesser(L/D)-Verhältnis des zweiten kegelförmigen Bereichs zwischen 1 und 15 liegt, vorzugsweise 5 bis 10 beträgt.

Das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten wird in starkem Maße durch die Ausgestaltung des vor dem Austrittsbereich liegenden Bereichs des Düsenkanals beeinflußt. Dieser Bereich des Düsenkanals liegt für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Düsen vor dem zweiten kegelförmigen Bereich und umfaßt zum einen den ersten kegelförmigen Bereich sowie den Bereich, der den ersten kegelförmigen Bereich mit dem zweiten kegelförmigen Bereich verbindet.

Es hat sich herausgestellt, daß das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten desweiteren zu höheren Durchsätzen durch die Düse verschoben werden kann, wenn gemäß einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens der erste kegelförmige Bereich der verwendeten Düsen mit einem Öffnungswinkel α von weniger als 120° ausgeführt wird, wobei dieser Öffnungswinkel α aber stets die Bedingung, größer als der Öffnungswinkel β des zweiten kegelförmigen Bereichs zu sein, erfüllen muß. Hierbei ist es von Vorteil, wenn der Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereichs um 40° bis 60° größer als derjenige des zweiten kegelförmigen Bereichs ist.

Besonders bevorzugt sind Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereichs zwischen 40° und 90°. Winkel α mit 50°, 60° und 75° haben sich als besonders günstig herausgestellt.

In gleicher Weise ist auch die Ausführung der Verbindung des ersten kegelförmigen Bereiches des Düsenkanals mit dem zweiten kegelfömigen Bereich für das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten von Bedeutung. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird diese Verbindung als abgerundeter Bereich ausgeführt, wobei verschiedenste Ausführungsformen der Abrundung möglich sind. Bevorzugt wird jedoch, daß der abgerundete Bereich eine Kreisbogenkontur aufweist, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche übergeht. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform weist der abgerundete Bereich eine hyperbelförmige Kontur auf, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereich übergeht.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen zeigen also im Hinblick auf das Einsetzen von Strömungsinstabilitäten ein verbessertes Eigenschaftsprofil und führen aufgrund der Kontur des Düsenkanals darüberhinaus zu vergleichsweise geringem Druckaufbau bei hohen Durchsätzen. Demzufolge läßt sich

mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens eine deutliche Steigerung der Prozeßgeschwindigkeit erzielen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Düsen lassen sich z.B. im Vergleich zu Düsen mit langen, zylinderförmigen Kanälen kleinen Durchmessers einfacher und genauer fertigen, insbesondere wenn sich entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Düsen gemäß der Erfindung an den zweiten kegelförmigen Bereich in Richtung auf den Düsenkanalaustritt ein - möglichst kurzer - zylinderförmiger Ausströmbereich anschließt. Durch diesen zylinderförmigen Ausströmbereich läßt sich die Genauigkeit des Austrittsdurchmessers D des Düsenkanals erhöhen und die Schwankungsbreite des Austrittsdurchmessers D von Düsenkanal zu Düsenkanal verringern, ohne daß bezüglich der Eindringtiefe des zweiten kegelförmigen Bereiches in den Düsenkörper erhöhte Anforderungen an die Fertigungsgenauigkeit der Düsen gestellt werden müssen. Hierbei hat es sich herausgestellt, daß dieser zylinderförmige Ausströmbereich die durch die erfindungsgemäße Ausführung der in Richtung auf den Düsenkanaleintritt vor dem zylinderförmigen Ausströmbereich liegenden Bereiche erzielten Vorteile nicht schmälert.

Der genannte zylinderförmige Ausströmbereich weist vorteilhafterweise einen Durchmesser auf, der gleich dem kleinsten Durchmesser des angrenzenden kegelförmigen Bereichs ist. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt der zylinderförmige Ausströmbereich eine Länge l zwischen 2 µm und 40 µm, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine Länge l zwischen 5 µm und 20 µm. Hervorragende Erfahrungen wurden bei Verwendung von Düsen mit einer Länge l des zylinderförmigen Ausströmbereichs von 10 µm gemacht.

Die Gesamtlänge des Düsenkanals der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Düsen vom Eintritt in den ersten ke-

gelförmigen Bereich bis zum Düsenkanalaustritt liegt vorteilhafterweise im Bereich zwischen 1000 µm und 4000 µm.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren und Beispiele näher erläutert. Es zeigen in schematischer Darstellung:

Fig. 1: den prinzipiellen Aufbau einer Apparatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Fig. 2: einen Teilschnitt einer Düse zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Entsprechend Figur 1 werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einer Düse 1 mit mehreren Düsenkanälen eine Vielzahl von Einzelfilamenten 2 ersponnen. Die frisch ersponnenen Filamente 2 durchlaufen einen Luftspalt der Höhe H, bevor sie in ein Fällbad 3 eintauchen, in dem sie koaguliert werden. Die koagulierten Filamente werden zu einem Garn 5 zusammengefaßt, das über ein im Fällbad eingetauchtes Umlenkorgan 4 abgezogen wird. Das fertig ausgefällte Garn 5 wird mittels eines Umlenkorgans 6 der weiteren Verarbeitung zugeführt.

Figur 2 zeigt einen Längsschnitt durch den Düsenkanal 7 einer Düse 1 gemäß der vorliegenden Erfindung. Der Düsenkanal 7 mündet im Düsenkanalaustritt 8 und weist dort den Durchmesser D auf. In seinem Einströmbereich besitzt der Düsenkanal einen ersten kegelförmigen Bereich 9, dem in Richtung auf den Düsenkanalaustritt ein zweiter kegelförmiger Bereich 10 mit der Länge L folgt und der mit dem ersten kegelförmigen Bereich über einen abgerundeten Bereich 11 verbunden ist. Der Durchmesser des ersten kegelförmigen Bereichs 9 wie auch der des zweiten kegelförmigen Bereichs 10 nimmt in Richtung auf den Düsenkanalaustritt 8 ab. Der Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereichs ist dabei größer als der Öffnungswinkel β des zweiten kegelförmigen Bereichs. Zur Erhöhung der Genauigkeit

des Durchmessers D des Düsenkanalaustritts 8 schließt sich an den zweiten kegelförmigen Bereich 10 in Richtung auf den Düsenkanalaustritt 8 ein kurzer zylinderförmiger Bereich 12 der Länge l an.

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Düsen wurden hinsichtlich des maximal möglichen Durchsatzes vor Einsetzen von Strömungsinstabilitäten beurteilt, der in direkter Beziehung zu den maximal möglichen Prozeßgeschwindigkeiten steht. Dabei wurde der die Düsen verlassende Lösungsstrahl auf Unregelmäßigkeiten hin beobachtet. Der Durchsatz durch die Düsen beim ersten Auftreten von Unregelmäßigkeiten in der Strahloberfläche wurde als maximaler Massenstrom angenommen.

Beispiel 1, Vergleichsbeispiel C1:

Ein Weichholz-Zellstoff mit einem DP von 800 (DP = mittlerer Polymerisationsgrad) wurde zur Herstellung einer Cellulose-lösung in N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO) und Wasser gelöst. Die Konzentrationsangaben sowie die Viskosität der Lösung, angegeben als Betrag der komplexen Viskosität bei einer Temperatur von 90°C und einer Frequenz von 1 Hz, sind in der Tab. 1 aufgeführt.

Die Lösung wurde durch eine Düse gemäß der Erfindung mit einem einzelnen Düsenkanal extrudiert, der einen ersten, eintrittsseitigen, kegelförmigen Bereich mit einem Öffnungswinkel α von 60° und einen zweiten, austrittsseitigen, kegelförmigen Bereich mit einem Öffnungswinkel β von 8° aufwies und dessen Übergang vom ersten in den zweiten kegelförmigen Bereich eine abgerundete, im wesentlichen hyperbelförmige Kontur aufwies. Als Vergleich dazu wurde die Lösung durch eine Düse extrudiert, deren Düsenkanal ebenfalls einen ersten, dem Einströmbereich des Düsenkanals zugewandten sowie einen zweiten, dem Ausströmbereich

des Düsenkanals zugewandten kegelförmigen Bereich aufwies, bei der jedoch der Übergang vom ersten in den zweiten kegelförmigen Bereich scharfkantig ausgeführt war (Vergleichsdüse 1). Die Angaben zur Geometrie der Düsenkanäle sind in Tab. 2 zu finden.

Die ermittelten maximalen Durchsätze durch die Düsen bei einer Düsentemperatur von 95°C sind in Tab. 2 aufgeführt. Es ist eine deutliche Zunahme des maximalen Massenstroms bei Verwendung der erfindungsgemäßen Düse (Beispiel 1) gegenüber der Vergleichsdüse 1 (Vergleichsbeispiel C1) festzustellen.

Beispiel 2, Vergleichsbeispiel C2:

Es wurde eine Celluloselösung in wasserhaltigem NMMO unter Verwendung des Zellstoffs V65 (Fa. Buckeye) hergestellt (Konzentrationsangaben und Viskosität siehe Tab. 1). Diese Celluloselösung wurde bei einer Düsentemperatur von 95°C durch die gleichen Düsen extrudiert wie im Beispiel 1 bzw. im Vergleichsbeispiel C1. Die Ergebnisse sind wiederum in Tab. 2 zu finden.

Auch für diese Celluloselösung wurde eine Steigerung des maximalen Massestroms durch Verwendung der erfindungsgemäßen Düse erreicht.

Beispiel 3, Vergleichsbeispiel C3:

Eine den Zellstoff Kecell 25 (Bayerische Zellstoffwerke) enhaltende Celluloselösung in wasserhaltigem NMMO (Konzentrationen und Viskosität dieser Lösung siehe Tab. 1) wurde bei einer Düsentemperatur von 95°C zum einen durch die erfindungsgemäße Düse des Beispiels 1 extrudiert, zum anderen durch eine Vergleichsdüse, die einen Düsenkanal mit einem eintrittsseitigen

kegelförmigen Bereich, nicht jedoch einem zweiten, dem Düsenaustritt zugewandten kegelförmigen Bereich hatte (Vergleichsdüse 2). Der Austrittsbereich der Vergleichsdüse 2 war zylinderförmig ausgeführt mit einer Länge L von 2000 µm und einem Durchmesser D von 200 µm. Der Übergang vom eintrittsseitigen kegelförmigen Bereich in den zylinderförmigen Austrittsbereich war abgerundet mit einer im wesentlichen hyperbelförmigen Kontur.

Den Ergebnissen in Tab. 2 ist zu entnehmen, daß für die erfindungsgemäße Düse relativ zur Vergleichsdüse 2 deutlich höhere Durchsätze bis zum Auftreten von Strömungsinstabilitäten erreicht werden.

Tab. 1: Konzentrationen und Viskositäten der verwendeten Celluloselösungen

T A B E L L E 1

Beispiel	1	C1	2	C2	3	C3
Zellstoff-konzentration [%]	15	15	15	15	10	10
Wasser-konzentration [%]	10	10	10	10	12	12
NMMO-Konzentration [%]	75	75	75	75	78	78
Viskosität [Pa s]	1200	1200	1050	1050	1300	1300

Viskosität = Betrag der komplexen Viskosität bei einer Temperatur von 90°C und einer Frequenz von 1 Hz

Tab. 2: Geometrie der in den Beispielen 1 bis 3 und C1 bis C3 verwendeten Düsen sowie erzielte maximale Massenströme

T A B E L L E 2

Beispiel	1	C1	2	C2	3	C3
α [°]	60	60	60	60	60	60
β [°]	8	8	8	8	8	0
D [µm]	200	200	200	200	200	200
L/D [-]	10	10	10	10	10	10
Form des Übergangs	abge-rundet	scharf-kantig	abge-rundet	scharf-kantig	abge-rundet	abge-rundet
maximaler Massenstrom [g/min]	0,291	0,181	2,830	0,623	0,830	0,321

D = Durchmesser des Düsenkanalaustritts
L = Länge des zweiten, austrittsseitigen, kegelförmigen Bereichs
α = Öffnungswinkel des ersten, eintrittsseitigen, kegelförmigen Bereichs
β = Öffnungswinkel des zweiten, austrittsseitigen, kegelförmigen Bereichs

Beispiel 4, Vergleichsbeispiele 4 und 5:

Es wurde eine Celluloselösung aus Hartholz-Zellstoff mit einem DP von 750 hergestellt. Diese Lösung wies eine Zellstoffkonzentration von 14%, eine Wasserkonzentration von 10% und eine NMMO-Konzentration von 76% auf. Ihre Viskosität als Betrag der komplexen Viskosität, gemessen bei einer Temperatur von 90°C und einer Frequenz von 1 Hz, betrug 870 Pa s.

Die Lösung wurde im Beispiel 4 durch eine erfindungsgemäße Düse mit einem Durchmesser des Düsenkanalaustritts von 100 µm bei einer Düsentemperatur von 95°C extrudiert. Die weiteren geometrischen Größen dieser erfindungsgemäßen Düse sind in der Tabelle 3 zu finden.

Die gleiche Celluloselösung wurde zum einen gemäß Vergleichsbeispiel 4 durch eine Düse mit einem scharfkantigen Übergang zwischen dem ersten und dem zweiten kegelförmigen Bereich extrudiert. Zum anderen wurde die Lösung gemäß Vergleichsbeispiel 5 durch eine Düse extrudiert, die anstelle des zweiten, dem Düsenaustritt zugewandten kegelförmigen Bereichs einen zylinderförmigen Bereich mit einem Durchmesser D von 100 µm und einer Länge L von 500 µm aufwies und deren Übergang von dem dem Einströmbereich der Düse zugewandten kegelförmigen Bereich in den zylinderförmigen Bereich scharfkantig ausgeführt war. Die übrigen geometrischen Größen der in diesen Vergleichsbeispielen eingesetzten Düsen stimmen mit denjenigen der in Beispiel 4 verwendeten, erfindungsgemäßen Düse überein, wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist.

Die Ergebnisse dieser Versuche, d.h. die jeweils erzielbaren maximale Massenströme durch die Düsen, sind ebenfalls in der Tabelle 3 aufgeführt. Es zeigt sich deutlich die Bedeutung des zweiten kegelförmigen Bereichs und der abgerundeten Ausführung des Übergangsbereichs zwischen erstem und zweitem kegelförmigen Bereich.

Beispiel 5, Vergleichsbeispiele 6 und 7

Es wurde die gleiche Celluloselösung wie in Beispiel 4 eingesetzt. Die im Beispiel 5 und den Vergleichsbeispielen C 6 und C 7 verwendeten Düsen entsprachen den im Beispiel 4 und den Vergleichsbeispielen C 4 und C 5 mit den Ausnahmen, daß der Durchmesser des Düsenkanalaustritts 130 µm betrug und das L/D-Verhältnis des kegelförmigen bzw. zylinderförmigen Austrittsbereichs 6 betrug. Die geometrischen Größen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Die ebenfalls der Tabelle 3 zu entnehmenden Ergebnisse spiegeln wiederum den Einfluß des zweiten kegelförmigen Bereichs und der abgerundeten Ausgestaltung des Übergangsbereichs auf die maximalen Massenströme durch die Düsen wider.

Tab. 3: Geometrie der in den Beispielen 4 und 5 sowie C4 bis C7 verwendeten Düsen sowie erzielte maximale Massenströme

T A B E L L E 3

Beispiel	4	C4	C5	5	C6	C7
α [°]	60	60	60	60	60	60
β [°]	8	8	0	8	8	0
D [µm]	100	100	100	130	130	130
L/D [-]	5	5	5	6	6	6
Form des Übergangs	abge-rundet	scharf-kantig	scharf-kantig	abge-rundet	scharf-kantig	scharf-kantig
maximaler Massenstrom [g/min]	0,128	0,064	0,007	0,314	0,184	0,026

Verfahren zur Herstellung cellulosischer Formkörper

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines cellulosischen Formkörpers, bei dem eine Cellulose und tertiäres Amin-N-oxid enthaltende Lösung durch eine Düse (1), enthaltend mindestens einen Düsenkanal (7) mit einem Einströmbereich, einem Ausströmbereich und einem Düsenkanalaustritt (8), extrudiert, anschließend durch einen Luftspalt geführt, in diesem gegebenenfalls verstreckt und schließlich in einem Fällbad (3) koaguliert wird, wobei der mindestens eine Düsenkanal (7) einen dem Einströmbereich zugewandten ersten kegelförmigen Bereich (9) mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) abnehmendem Durchmesser aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Düsenkanal einen zweiten, dem Ausströmbereich zugewandten kegelförmigen Bereich (10) mit in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) abnehmendem Durchmesser aufweist, daß der erste kegelförmige Bereich (9) durch einen abgerundeten Bereich (11) mit dem zweiten kegelförmigen Bereich (10) verbunden ist, daß der erste ke-

gelförmige Bereich (9) einen größeren Öffnungswinkel als der zweite kegelförmige Bereich (10) besitzt und daß der zweite kegelförmige Bereich (10) ein auf den Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) bezogenes Längen-zu-Durchmeser-(L/D)-Verhältnis zwischen 1 und 15 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite kegelförmige Bereich (10) einen Öffnungswinkel β zwischen 3° und 20° aufweist.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite kegelförmige Bereich (10) einen Öffnungswinkel β zwischen 6° und 12° aufweist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der erste kegelförmige Bereich (9) einen Öffnungswinkel α von kleiner als 120° besitzt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Anspüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der erste kegelförmige Bereich (9) einen Öffnungswinkel α zwischen 40° und 90° besitzt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Öffnungswinkel α des ersten kegelförmigen Bereiches (9) um 40° bis 60° größer als der Öffnungswinkel β des zweiten kegelfömigen Bereiches (10) ist.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Düsenkanalaustritt (8) ei-

nen Durchmesser D im Bereich zwischen 20 µm und 300 µm besitzt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) im Bereich zwischen 50 µm und 220 µm liegt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser D des Düsenkanalaustritts (8) im Bereich zwischen 70 µm und 150 µm liegt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Längen-zu-Durchmesser(L/D)-Verhältnis des zweiten kegelförmigen Bereichs (10) 5 bis 10 beträgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der abgerundete Bereich (11) eine Kreisbogenkontur aufweist, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche (9), (10) übergeht.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der abgerundete Bereich (11) eine hyperbelförmige Kontur aufweist, die im wesentlichen tangential in die angrenzenden kegelförmigen Bereiche (9), (10) übergeht.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den zweiten kegelförmigen Bereich (10) in Richtung auf den Düsenkanalaustritt (8) ein zylinderförmiger Ausströmbereich (12) anschließt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der zylinderförmige Ausströmbereich (12) einen Durchmesser aufweist, der gleich dem kleinsten Durchmesser des angrenzenden kegelförmigen Bereichs (10) ist.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß der zylinderförmige Ausströmbereich (12) eine Länge zwischen 2 µm und 40 µm aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der zylinderförmige Ausstömbereich (12) eine Länge zwischen 5 µm und 20 µm aufweist.

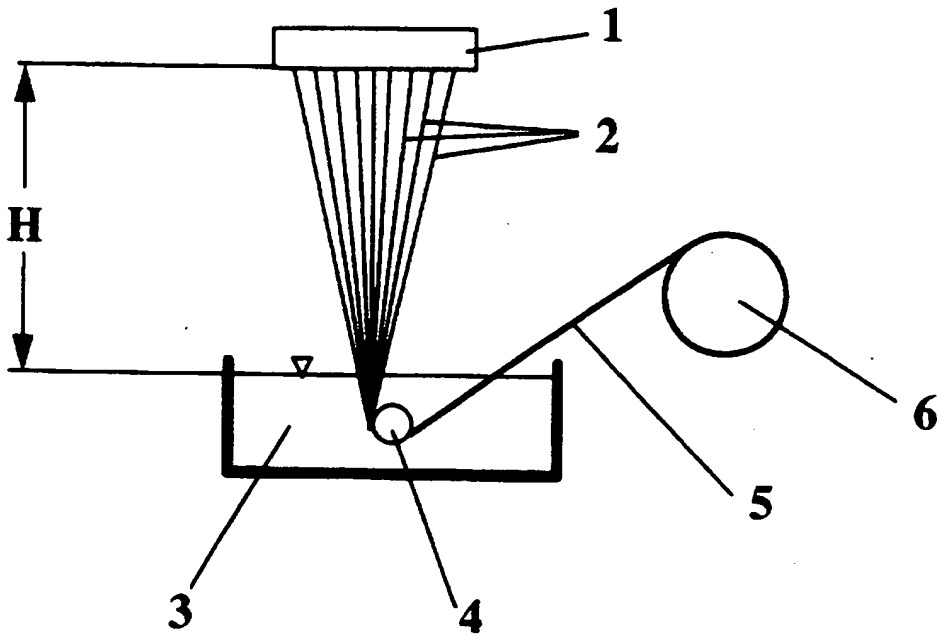


Fig. 1

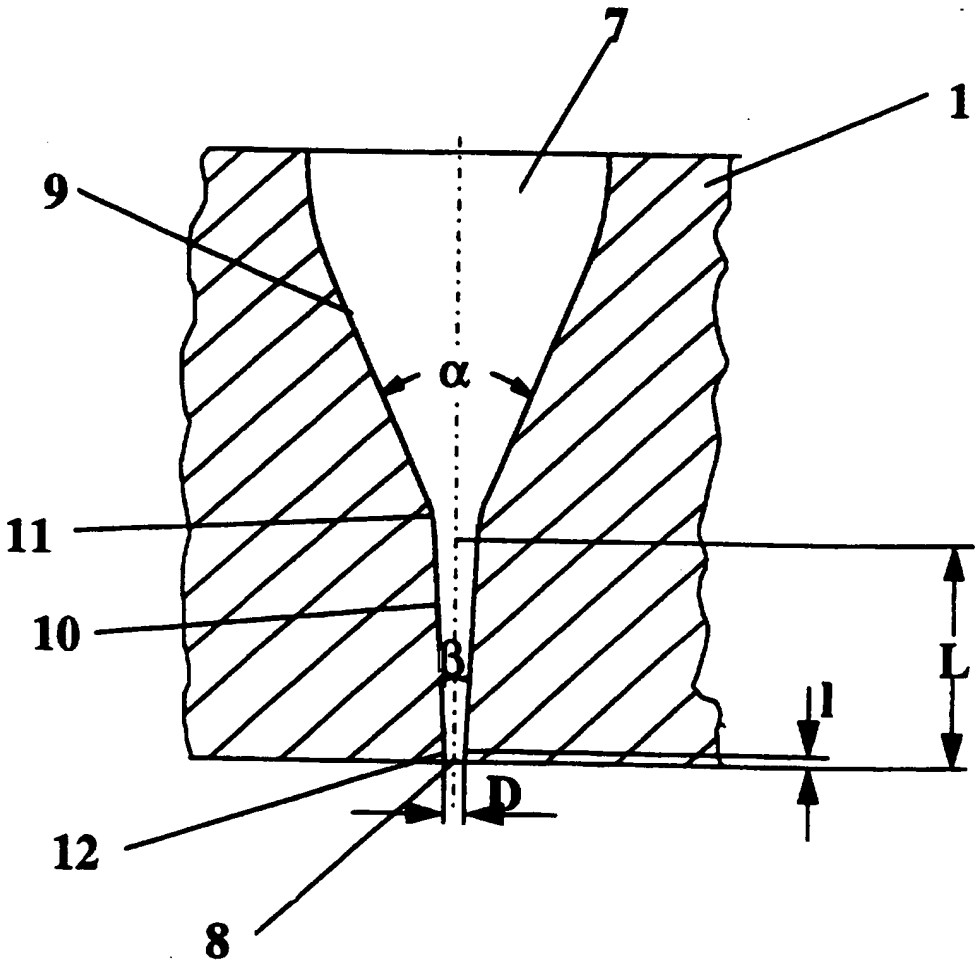


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internu al Application No
PCT/EP 97/01986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F2/00 D01D4/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D01F D01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94 28210 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD) 8 December 1994 see the whole document	1-16
A	EP 0 494 852 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 15 July 1992 cited in the application see the whole document	1-16
A	DE 44 09 609 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 13 October 1994 cited in the application see the whole document	1-16
A	WO 94 12703 A (DOW CHEMICAL CO) 9 June 1994 see the whole document	1-16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 August 1997	01.09.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Tarrida Torrell, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No
PCT/EP 97/01986

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 734 521 A (BAKER PLATINUM LTD) 3 August 1955 see the whole document ---	1-16
A	US 3 210 451 A (MANNING J A ET AL) 5 October 1965 see the whole document ---	1-16
A	US 2 742 667 A (CLAUDE CLOUZEAU ET AL) 24 April 1956 see the whole document ---	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 010, 30 November 1995 & JP 07 189013 A (TORAY IND INC), 25 July 1995, see abstract -----	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No
PCT/EP 97/01986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9428210 A	08-12-94	US 5652001 A	29-07-97
		AT 1085 U	25-10-96
		AU 6728094 A	20-12-94
		BR 9406111 A	06-02-96
		CA 2163262 A	08-12-94
		CN 1122616 A	15-05-96
		CZ 9503116 A	15-05-96
		DE 9490131 U	11-01-96
		EP 0700456 A	13-03-96
		EP 0756025 A	29-01-97
		FI 955656 A	23-11-95
		HU 73283 A	29-07-96
		JP 8510512 T	05-11-96
		PL 311717 A	04-03-96
		SK 148395 A	06-11-96
		ZA 9403390 A	23-01-95
EP 0494852 A	15-07-92	AT 395863 B	25-03-93
		BG 60111 A	15-10-93
		CA 2059043 A	10-07-92
		CS 9200022 A	12-08-92
		DE 59202175 D	22-06-95
		ES 2072746 T	16-07-95
		FI 97155 B	15-07-96
		HU 212340 B	28-05-96
		JP 4308220 A	30-10-92
		PL 169309 B	28-06-96
		SI 9112009 A	31-12-94
		US 5252284 A	12-10-93
DE 4409609 A	13-10-94	NONE	
WO 9412703 A	09-06-94	US 5296185 A	22-03-94
		AU 5682894 A	22-06-94
		CA 2148114 A	09-06-94
		CN 1111687 A	15-11-95
		EP 0672200 A	20-09-95
		ZA 9309074 A	05-06-95
GB 734521 A		BE 521689 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna al Application No
PCT/EP 97/01986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 734521 A		CH 312131 A	
		FR 1081442 A	20-12-54
		NL 90853 C	
		NL 180135 B	
US 3210451 A	05-10-65	NONE	
US 2742667 A	24-04-56	BE 514770 A	
		CH 303630 A	
		FR 1044906 A	23-11-53
		GB 731849 A	
		NL 87168 C	
		NL 173016 C	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intu ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F2/00 D01D4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D01F D01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 94 28210 A (COURTAULDS FIBRES HOLDINGS LTD) 8.Dezember 1994 siehe das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 494 852 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 15.Juli 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-16
A	DE 44 09 609 A (THUERINGISCHES INST FUER TEXTI) 13.Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-16
A	WO 94 12703 A (DOW CHEMICAL CO) 9.Juni 1994 siehe das ganze Dokument	1-16

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20.August 1997	01.09.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Tarrida Torrell, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen
PCT/EP 97/01986

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 734 521 A (BAKER PLATINUM LTD) 3.August 1955 siehe das ganze Dokument	1-16
A	US 3 210 451 A (MANNING J A ET AL) 5.Oktober 1965 siehe das ganze Dokument	1-16
A	US 2 742 667 A (CLAUDE CLOUZEAU ET AL) 24.April 1956 siehe das ganze Dokument	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 010, 30.November 1995 & JP 07 189013 A (TORAY IND INC), 25.Juli 1995, siehe Zusammenfassung	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna[illegible]ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/01986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9428210 A	08-12-94	US 5652001 A	29-07-97
		AT 1085 U	25-10-96
		AU 6728094 A	20-12-94
		BR 9406111 A	06-02-96
		CA 2163262 A	08-12-94
		CN 1122616 A	15-05-96
		CZ 9503116 A	15-05-96
		DE 9490131 U	11-01-96
		EP 0700456 A	13-03-96
		EP 0756025 A	29-01-97
		FI 955656 A	23-11-95
		HU 73283 A	29-07-96
		JP 8510512 T	05-11-96
		PL 311717 A	04-03-96
		SK 148395 A	06-11-96
		ZA 9403390 A	23-01-95
EP 0494852 A	15-07-92	AT 395863 B	25-03-93
		BG 60111 A	15-10-93
		CA 2059043 A	10-07-92
		CS 9200022 A	12-08-92
		DE 59202175 D	22-06-95
		ES 2072746 T	16-07-95
		FI 97155 B	15-07-96
		HU 212340 B	28-05-96
		JP 4308220 A	30-10-92
		PL 169309 B	28-06-96
		SI 9112009 A	31-12-94
		US 5252284 A	12-10-93
DE 4409609 A	13-10-94	KEINE	
WO 9412703 A	09-06-94	US 5296185 A	22-03-94
		AU 5682894 A	22-06-94
		CA 2148114 A	09-06-94
		CN 1111687 A	15-11-95
		EP 0672200 A	20-09-95
		ZA 9309074 A	05-06-95
GB 734521 A		BE 521689 A	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne Aktenzeichen
PCT/EP 97/01986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 734521 A		CH 312131 A FR 1081442 A NL 90853 C NL 180135 B	20-12-54
US 3210451 A	05-10-65	KEINE	
US 2742667 A	24-04-56	BE 514770 A CH 303630 A FR 1044906 A GB 731849 A NL 87168 C NL 173016 C	23-11-53